

ANDRZEJ WAKSMUNDZKI, JERZY SZCZYPA

Katedra Chemii Fizycznej UMCS w Lublinie

Pracownia Fizykochemii Zjawisk Powierzchniowych

WPLYW STĘŻENIA ZEMULDOWANYCH WĘGLOWODORÓW  
NA POTENCJAŁ ELEKTROKINETYCZNY SIARKI

Streszczenie. Badano zmiany potencjału elektrokinetycznego siarki jako funkcję stężenia emulsji węglowodorów alifatycznych o różnej długości ich łańcuchów oraz benzenu. Pomiaru potencjału  $\xi$  dokonywano metodą potencjału przepływu.

Wykazano, że kwas olejowy spełnia rolę emulgatora i nie wpływa na zmiany potencjału elektrokinetycznego siarki. Węglowodory alifatyczne o większych ciężarach atomowych wykazują silniejsze zmiany potencjału  $\xi$  i współczynnika  $K\xi$ , co niewątpliwie świadczy o ich odmiennym powinowactwie do powierzchni minerału i na skutek tego większej aktywności flotacyjnej. Zmiana pH środowiska powoduje zmianę charakteru przebiegu krzywych zmian potencjału  $\xi$  i  $K\xi$ .

W poprzedniej pracy [7] wykazano, że w miarę wzrostu długości łańcucha węglowodoru zachodzi wyraźny wzrost aktywności flotacyjnej siarki.

W przypadku kolektorów posiadających polarne grupy, znanym jest zjawisko wzrostu wyniesienia w miarę wzrostu długości ich łańcuchów węglowodorowych. Szczegółowe badania nad tymi kolek-

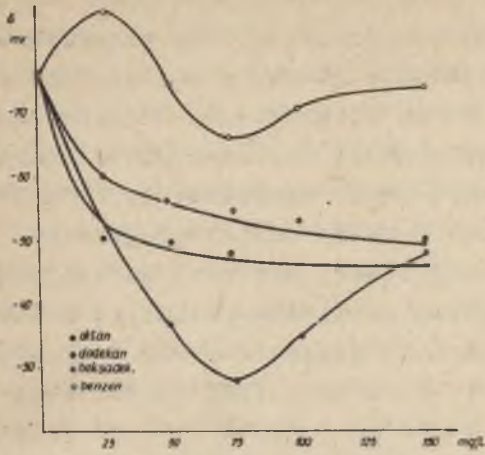
torami doprowadziły do wniosku, że hydrofobizacja powierzchni minerału kolektorem polarnym zachodzi na skutek wypierania z warstewki hydratacyjnej dipoli wody i orientacji kolektora grupą solidofilną do powierzchni. Im dłuższy łańcuch tym silniejszą powoduje destrukcję warstwy hydratacyjnej. Porównując zachowanie się kolektorów polarnych o różnych długościach łańcucha w stosunku do minerałów polarnych oraz kolektorów apolarnych w stosunku do minerałów o atomowych sieciach krystalicznych, obserwujemy dużą analogię w ich zachowaniu się w procesie flotacji. Zjawisko to może być tłumaczone wzrostem powinowactwa adsorpcyjnego węglowodoru, w miarę wzrostu długości jego łańcucha oraz ich orientacji do powierzchni minerału. Świadczy o tym np. wyraźny wzrost aktywności flotacyjnej siarki w miarę wzrostu długości łańcucha węglowodorowego.

Działanie kolektora w formie emulsji można przedstawić następująco. Kuleczka cieczy apolarnej przy zetknięciu się z powierzchnią siarki osiada na niej. W następnej fazie zachodzi rozlewanie się tej cieczy na powierzchni minerału z powodu niewielkich wartości napięcia międzyfazowego i znacznych energii adhezji, czemu towarzyszy wypieranie dipoli wody. W ten sposób przy pewnym stężeniu emulsji na części powierzchni minerału wytwarza się błonka hydrofobowa.

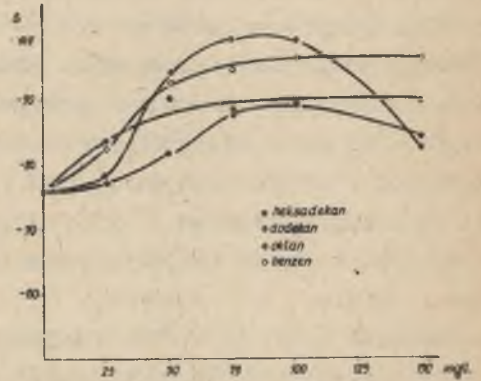
W związku z tym tłumaczeniem zachodzi pytanie jak rozmieszczają się cząsteczki kolektora apolarnego na powierzchni siarki w miarę wzrostu długości ich łańcuchów węglowodorowych oraz jaką rolę pełni kwas olejowy. Na podstawie krzywych wyniesienia w zależności od ilości kolektora podanego w molach/tonę rudy, wyprowadzone wniosek, że cząsteczki węglowodoru układają się prawdopodobnie poziomo na powierzchni siarki. W celu uzyskania informacji o właściwościach powierzchni siarki hydrofobizowanej emulsją różnych węglowodorów przeprowadzono pomiary potencjału elektrokinetycznego w zależności od stężenia emulsji. Pomiary te miały również na celu wykazanie wpływu kwasu olejowego na własności powierzchni siarki, co do którego istnieją przypuszczenia, wynikające z pomiarów flotacji, że pełni on jedynie rolę emulgatora. Mechanizm takiego działania sta rano się wytłumaczyć śledząc zmiany zachodzące w podwójnej warstewce minerału.

Część doświadczalna

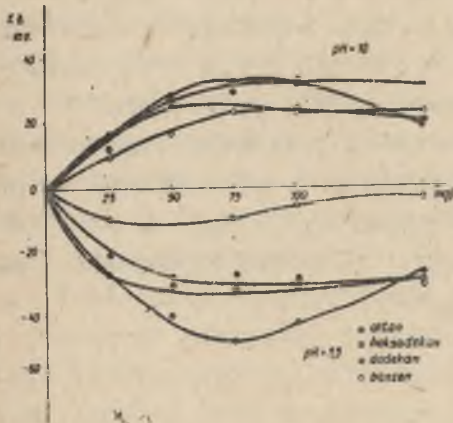
Pomiary potencjału  $\xi$  dokonywano metodą potencjału przepływu. Jako minerału do badań użyto kryształów siarki pochodzących z kopalni w Piasecznie. Kryształy te po rozkruszeniu w miedzierzu rozsiano na frakcje i do sporządzenia membrany użyto ziarna o klasie  $-0,2 + 0,1$  mm. Ziarno to myto wielokrotnie wodą destylowaną, a następnie sporządzoną z niego membranę, przemycaną wodą redest. aż do ustalenia się stałej wartości potencjału przepływu. W ten sposób przygotowana posiadała potencjał  $\xi$  dla wody red. - 76 mV. Emulsję węglowodoru przygotowywano w sposób analogiczny jak w uprzednio cytowanej pracy. Sporządzoną emulsję rozcieńczano do określonego stężenia i regulowano pH przez dodatek HCl lub NaOH. Rozcieńczona emulsja stanowiła ciecz przepływającą przez membranę siarkową. Przyrządzano emulsję z następujących węglowodorów: n-oktan, n-dodekan, n-heksadekan, benzen. Zmieniając stężenia emulsji w cieczy przepływającej przez membranę, mierzono potencjał przepływu, na podstawie którego wyliczano następnie potencjał elektrokinetyczny i współczynnik elektrokinetyczny  $K\xi$ . Wyniki pomiarów przedstawiono na wykresach. Wykres 1 przedstawia zmiany potencjału  $\xi$  jako funkcję stężenia emulsji poszczególnych węglowodorów w wodzie red., której pH wynosiło 5,5. Wykres 2 przedstawia podobną zależność dla pH = 10. Ponieważ miarodajnym dla flotacji nie jest bezwzględna wartość potencjału elektrokinetycznego, lecz jego zmiany wywołane dodatkiem odczynnika flotacyjnego, przeto przeliczono potencjał  $\xi$  na wartość tzw. współczynnika elektrokinetycznego ( $K\xi$ ). Zmiany  $K\xi$  dla pH = 5,5 i 10 przedstawia wykres 3. Wykres 4 przedstawia zmiany potencjału  $\xi$  siarki jako funkcję pH. Dla sprawdzenia jaką rolę odgrywa kwas olejowy przeprowadzono pomiary potencjału elektrokinetycznego siarki wobec wodnych jego roztworów przy pH = 5,5 i pH = 10. Do pomiarów użyto takich samych stężeń w jakich występuje on w emulsji. Zmiany te przedstawia rysunek 5.



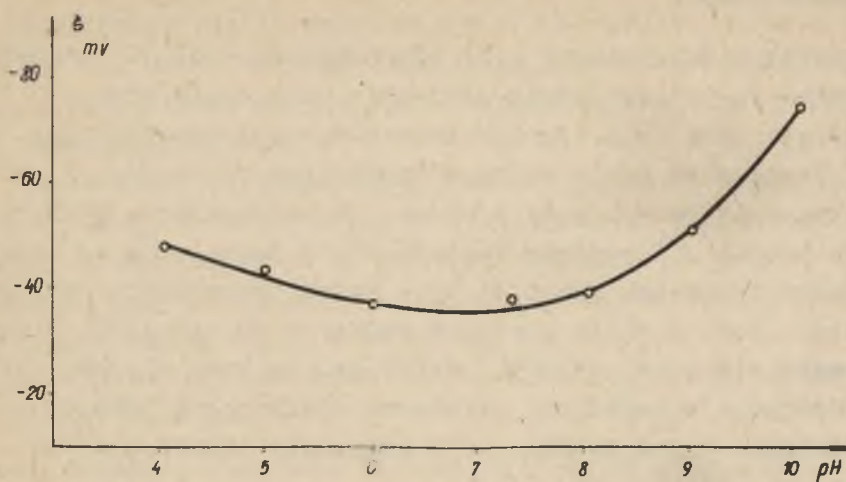
Rys. 1



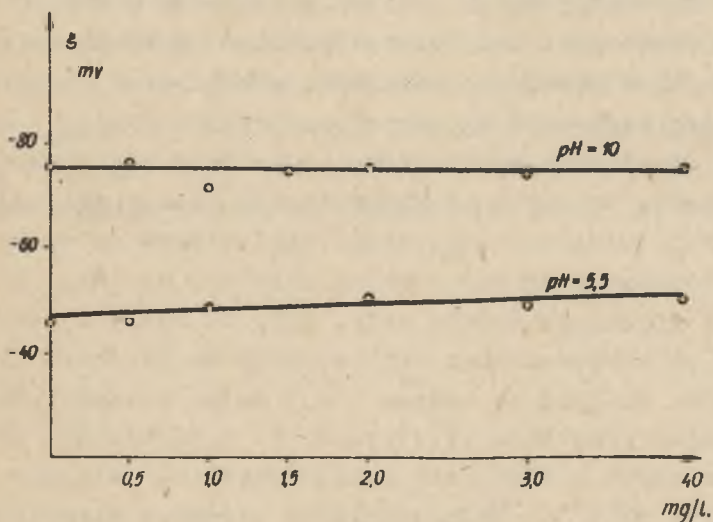
Rys. 2



Rys. 3



Rys. 4



Rys. 5

Dyskusja wyników

We wszystkich przypadkach przy sporządzaniu emulsji stosowano dwuprocentowy dodatek kwasu olejowego jako emulgatora. Dla sprawdzenia jaką rolę odgrywa kwas olejowy przeprowadzono pomiary potencjałów dzeta wobec wodnych jego roztworów. Z przebiegu krzywych na wykresie 5 widać, że zarówno przy pH 5,5 jak i 10 potencjał  $\xi$  posiada wartość stałą niezależną od stężenia kwasu olejowego. Wartości tych zmian odpowiadają wartości potencjału, jaki posiada siarka w wodzie o pH 5,5 i 10. Takie zachowanie się potencjału  $\xi$  świadczy, że kwas olejowy nie ulega adsorpcji w podwójnej warstewce elektrycznej siarki. Na tej podstawie można uważać, że w przypadku siarki spełnia on jedynie rolę emulgatora.

Porównując wyniki przedstawione na wykresach 1, 2 i 3 dochodzimy do wniosku, że zmiany potencjału elektrokinetycznego wywołane dodatkiem emulsji muszą być spowodowane zmianą stężenia i rodzajem węglowodoru. Krzywe zależności  $\xi$  i  $K\xi = f(c)$  węglowodoru (pH 5,5) posiadają maksimum, którego wysokość jest tym większa im więcej węgli posiada węglowódor w swoim łańcuchu. Zmiany potencjału elektrokinetycznego są wywołane zmianami zachodzącymi w podwójnej warstewce elektrycznej minerału. Zmiany te mogą zachodzić na skutek wypierania dipoli wody i ewentualnej orientacji węglowodoru na powierzchni siarki. Można przypuszczać, że coraz to wyraźniejsze zmiany potencjału  $\xi$  w miarę wzrostu długości cząsteczki węglowodoru są spowodowane większym oddziaływaniem sił minerał-kolektor apolarny i większą ilością wypartych dipoli wody. Siły te wznoszą się na skutek wzrostu polaryzowalności węglowodorów ze wzrostem długości ich łańcuchów. Analizując wykres 1 i 2 można zauważyć, że przy pH = 5,5 krzywe przebiegu potencjału  $\xi$  w zależności od stężenia węglowodorów alifatycznych mają przebieg malejący, podczas gdy przy pH = 10 mają charakter krzywych wznoszących.

Ciekawie natomiast przedstawiają się zmiany współczynnika elektrokinetycznego przy zmianie pH. Zmiany te przedstawia wykres 3. Na wykresie można zauważyć, że przy pH = 10 zmiany mają znak dodatni i nie przebiegają regularnie, podczas gdy

przy pH 5,5  $K\bar{\epsilon}$  posiada znak ujemny a jego zmiany przebiegają bardziej regularnie. Na podstawie dotychczasowych wyników trudno dać interpretację odmiennego przebiegu funkcji  $\bar{\epsilon} = f(c)$  przy różnych wartościach pH i wynikającego stąd różnego znaku współczynnika  $K\bar{\epsilon}$

Zagadnienie udziału w zmianach potencjału  $\bar{\epsilon}$  efektu wypierania dipoli wody i ewentualnej orientacji węglowodoru nie może być rozstrzygnięte na podstawie przedstawionych wyników, niemniej mogą one stanowić punkt wyjścia do dalszych badań fizykochemicznych nad tym zagadnieniem.

Z przedstawionych danych i ich dyskusji można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Zmiany potencjału  $\bar{\epsilon}$  pod wpływem dodatku kwasu olejowego wskazują, że kwas ten spełnia jedynie rolę emulgatora cieczy apolarnej i nie wpływa na zmiany potencjału elektrokinetycznego siarki.

2. Na podstawie zmian potencjału  $\bar{\epsilon}$  wykazano, że węglowodory alifatyczne o większych ciężarach atomowych wykazują silniejsze zmiany potencjału  $\bar{\epsilon}$  i współczynnika  $K\bar{\epsilon}$ , co nie wątpliwie świadczy o ich odmiennym powinowactwie do powierzchni minerału i na skutek tego większej aktywności flotacyjnej.

3. Zmiana pH środowiska powoduje zmianę charakteru przebiegu krzywych zmian potencjału  $\bar{\epsilon}$  i  $K\bar{\epsilon}$ . Przy pH 10 zmiany  $K\bar{\epsilon}$  posiadają znak +, podczas gdy przy pH = 5,5 znak minus.

## LITERATURA

- [1] Jemielianow D.S.: Ugoł 4, (1952).
- [2] Jemielianow D.S.: Teoria i praktyka flotacji węgla. Stalino-gród (1956).
- [3] Barcicki J., Waksmundzki A., Szozypa J.: Przem. Chem. 4, 212 (1956).
- [4] Waksmundzki A., Barcicki J.: Roczn. Chem. 35, 1373, (1961).
- [5] Waksmundzki A., Szozypa J.: Przem. Chem. 12, 721, (1957).
- [6] Barcicki J.: Przem. Chem. 42, 373, (1963).
- [7] Waksmundzki A., Szozypa J.: Zesz. Nauk. Pol. Gliwickiej w przyg.

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭМУЛЬГИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ СЕРЫ

## Резюме

Исследовано изменение электрокинетического потенциала серы как функции концентрации эмульсии алифатических углеводородов с различной длиной их цепей а также чистого бензола. Измерение электрокинетического потенциала производили методом потенциала течения.

Обнаружено, что кислота олеиновая исполняет роль эмульгатора и не имеет влияния на изменение электрокинетического потенциала серы. Алифатические углеводороды с большими атомными весами проявляют более сильные изменения потенциала  $\xi$  и электрокинетического показателя, что несомненно свидетельствует о их ином средстве до поверхности минерала, а в следствии этого большей флотационной активности. Изменение pH среды вызывает изменение хода кривых потенциала  $\xi$  и  $K\delta$ .



INFLUENCE OF STRENGTH EMULSIFIED HYDROCARBONS ON  
ELECTROKINETIC POTENTIAL OF SULPHUR

S u m m a r y

It was tested the changes of sulphur electrokinetic potential like the function of benzene and aliphatic hydrocarbons emulsion with different chain length. The method of ( $\xi$ ) potential passage had been used. It is shown that oleyl acidé does not flow on change of sulphur electrokinetic potential and performs duty of emulsifying agent. The aliphatic hydrocarbons with higher atomic weight give a stronger change of ( $\xi$ ) potential and ( $K\xi$ ) coefficient, that s proof their different affinity to mineral surface and on that base a stronger flotation activity. The change of (pH) medium brings the course change of ( $\xi$ ) and ( $K\xi$ ) potential curves.